

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **09-265985**(43)Date of publication of application : **07.10.1997**

(51)Int.Cl.

H01M 4/58**H01M 4/02****H01M 10/40**(21)Application number : **08-073872**(71)Applicant : **KAO CORP**(22)Date of filing : **28.03.1996**(72)Inventor : **KANAI HIROYUKI****(54) POSITIVE ELECTRODEACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the non-aqueous electrolyte secondary battery which is inexpensive, but high in charging/discharging capacity.

SOLUTION: The positive electrode active material contains powder particles holding lithium nickel oxides represented by a formula LiNiO_2 as an effective constituent, the whole or a part of the powder particles is made out of nickel oxides or nickel hydroxides as raw material, in the production process of which cobalt or manganese is coated over the surfaces of nickel oxide or nickel hydroxide particles.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-265985

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-73872	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月28日	(72) 発明者	金井 宏行 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極活物質及びその製造方法並びに非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電容量が大きく、かつ安価な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 式 LiNiO_2 で表されるリチウムニッケル酸化物を有効成分とする粉体粒子を含み、その粉体粒子の全部又はその一部が、酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを原料として製造され、かつその製造過程に該酸化ニッケル又は水酸化ニッケル粒子の表面にコバルト又はマンガンを被着する工程を含むことを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質、及びその製造方法、並びに該正極活物質を用いた非水電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 LiNiO_2 で表されるリチウムニッケル酸化物を有効成分とする粉体粒子を含み、その粉体粒子の全部又はその一部が、酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを原料として製造され、かつその製造過程に該酸化ニッケル又は水酸化ニッケル粒子の表面にコバルト又はマンガンを被着する工程を含むことを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項2】 リチウムニッケル酸化物中のコバルト又はマンガンの含有量がニッケルに対して20モル%以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項3】 少なくとも正極活物質、セパレーター及び陰極活物質を含む非水電解液二次電池において、正極活物質が請求項1又は2記載の非水電解液二次電池用正極活物質であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項4】 酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主たる成分とする粉体をコバルト塩又はマンガンの塩を含む水溶液中に懸濁し、アルカリを作用させる工程を経て当該粉体粒子の表面にコバルト又はマンガンの酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物を被着させて得た粉体と、水酸化リチウムもしくはリチウムを含む塩とを混合し、500～1000℃の温度に保持することを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主たる成分とする粉体をコバルト塩又はマンガンの塩を含む水溶液中に懸濁し、アルカリを作用させる際に、さらに空気又は酸素あるいは過酸化水素を反応させることを特徴とする請求項4記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びにそれを用いてなる非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、従来の主流であるNi-Cd又はNi-MH二次電池に比較して高いエネルギー密度（充電済み電池から電池体積当たりに取り出せる仕事量）を有するという特長があり、現今の携帯用電子機器の小型化、軽量化への要請から、このリチウムイオン二次電池の特長は注目され、精力的に開発が進められている。

【0003】現在市販されているいわゆるリチウムイオン二次電池は、正極活物質に LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト複合酸化物が用いられている。しかし、 LiCoO_2 は原材料となるコバルト鉱物の資源量が少なく、その結果として高価なことが欠点である。

【0004】このため、 LiCoO_2 に代替する正極活物質として、式 LiNiO_2 で表されるリチウムニッケル複合酸

物、及び式 LiMnO_2 で表されるリチウムマンガン複合酸化物が検討されている。特にリチウムニッケル複合酸化物は、充電電位こそ LiCoO_2 に比べてやや低いものの、充放電容量はむしろ LiCoO_2 よりも大きく、上記目的に最も適した正極活物質と考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、充放電容量の大きな LiNiO_2 を合成するためには製造時の焼成雰囲気空気を空気雰囲気ではなく、酸素雰囲気で行うことが好ましく、このため製造設備が特殊なものとなり、製造コストが大きくなるという欠点があった。

【0006】リチウムニッケル複合酸化物の合成に空気雰囲気下での焼成条件を用いる試みは、例えば、ニッケルに対し10モル%のコバルトを添加した系（青木ら、第35回電池討論会、名古屋(1994)）、あるいはニッケルに対して10～20モル%のマンガンを添加した系（山戸ら、第35回電池討論会、名古屋(1994)）での合成により、十分な充放電特性を持った複合酸化物の得られることが報告されている。これらの系で空気雰囲気中においてもリチウムニッケル複合酸化物の合成反応を効率的に進行させることができるのは、添加したコバルト、あるいはマンガンの酸化還元触媒としての作用により、ニッケルの酸化反応が空気雰囲気中でも速やかに行われる結果と考えられる。

【0007】しかしながら、その一方において、リチウムニッケル酸化物にコバルト又はマンガンを添加することは、二次電池正極活物質として好ましくない結果を与える。すなわち、ニッケルに対してコバルトを添加すると、原材料のコストをかなり増加させることになる。また、コバルトの添加は充放電容量の低下をまねき、リチウムニッケル複合酸化物本来の充放電容量が得られなくなる。また、一方マンガンの被着の場合は原材料のコストにはあまり影響を持たないが、それでも充放電容量にはかなり低下を生じることになる。

【0008】このように、コバルト又はマンガンの添加はリチウムニッケル複合酸化物を空気雰囲気中で合成するためには有効であるが、その反面コバルト又はマンガンの添加による電極特性上のマイナス面もあり、できるだけ少ないコバルト又はマンガンの添加量で効果が得られることが望まれている。

【0009】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、水酸化ニッケル又は酸化ニッケル粒子の表面にコバルト又はマンガンを被着し、次に空気雰囲気中での反応でリチウムを添加することにより、リチウムニッケル酸化物の空気中での生成反応が効率よく進行し、またその結果としてコバルト又はマンガンのニッケルに対する使用量の低減をも可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、式 LiNiO_2 で表される

リチウムニッケル酸化物を有効成分とする粉体粒子を含み、その粉体粒子の全部又はその一部が、酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを原料として製造され、かつその製造過程に該酸化ニッケル又は水酸化ニッケル粒子の表面にコバルト又はマンガン被着する工程を含むことを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【0011】また、本発明は、少なくとも正極活物質、セパレーター及び陰極活物質を含む非水電解液二次電池において、正極活物質が、上記の非水電解液二次電池用正極活物質であることを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、リチウムニッケル系複合酸化物正極材料を合成する過程で酸化ニッケル又は水酸化ニッケルの表面に被着される金属元素はコバルト又はマンガンである。

【0013】本発明で行われる酸化ニッケル又は水酸化ニッケルへの、コバルト又はマンガン元素の被着は、リチウムニッケル系複合酸化物の合成反応のために特に必要であり、その反応過程において、粒子表面のコバルト又はマンガン元素が酸化ニッケル又は水酸化ニッケル粒子内部へ拡散を進めても構わない。さらにいえば、リチウムニッケル系複合酸化物の合成段階ではコバルト又はマンガン元素は粒子表面付近にあって酸素とニッケルの酸化還元反応を触媒することが好ましく、また反応が進んだ段階ではコバルト又はマンガンは、より粒子の内部へ拡散することが好ましい。これは、コバルト又はマンガンがリチウムニッケル系複合酸化物粒子内部に分散することにより、例えば荒井ら（電池技術、7、98-106(1995)）が示したように、リチウムニッケル系複合酸化物の充放電サイクル耐久性を向上させる効果を持つからである。

【0014】以下には、本発明について更にコバルト被着の場合を例に挙げて説明するが、マンガン被着の場合も同様である。尚、本発明においては、コバルトとマンガンを併用することも可能である。

【0015】本発明に使用されるリチウムニッケル系複合酸化物の粒径は 0.2~40 μm の広い粒径範囲に適用することができるが、粒体製造条件（合成温度、反応時間など）及び電池系への適用の容易性という観点からは 0.3~30 μm が好適である。

【0016】本発明に係るリチウムニッケル系複合酸化物の製造は、例えば以下のような手順を用いて行われる。

【0017】炭酸ニッケルを例えば 650°C に加熱して得られる酸化ニッケル、または、市販のニッケル水素電池用水酸化ニッケル（例えば粒径 5~20 μm のものが例示される）を塩化コバルト（コバルト被着の場合）水溶液中に懸濁する。空気又は酸素を吹き込みながら（あるいは

は過酸化水素の存在下）、アルカリ水溶液を滴下して中和に至らせる。そのまま攪拌を続け、酸化ニッケル（又は水酸化ニッケル）の表面にオキシ水酸化コバルトを被着させる。得られた沈殿を水洗し、乾燥（例えば 120°C / 12時間）又は仮焼（例えば 400°C / 1時間）の後、水酸化リチウム（又は炭酸リチウムに代表されるリチウムの塩など）と混合し、空気雰囲気中 500~1000°C、好ましくは 600~800 °C の温度に加熱する。24~72時間の反応により、本発明の電極活物質が得られる。

【0018】本発明の製造方法によれば、コバルトはより効果的に触媒作用を示し、その結果、より良好な充放電特性を有するリチウムニッケル酸化物を得ることができる。また、これは同時にコバルト添加量の削減も可能にする。

【0019】青木らによれば、リチウムニッケル酸化物を空気雰囲気中で合成するためには、コバルトの添加を例にとれば、ニッケルに対して10モル%の添加量が必要であるとしている（青木ら、第35回電池討論会、名古屋(1994)）。しかしながら、これはニッケルとコバルトそれぞれの粉体原料を単に混合し、合成反応を行った場合の必要量である。これに対して、本発明の方法によればコバルトの添加量はニッケルに対して20モル%以下、好ましくは10モル%以下で使用する事ができ、ニッケルに対して10モル%以下であってもリチウムニッケル酸化物の合成反応にコバルトは十分な触媒効果を示し、充放電容量の大きなリチウムニッケル複合酸化物を得る場合がある（通常、添加量はコバルトの場合10モル%以上、マンガンの場合20モル%程度）。

【0020】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例において、単に「部」及び「%」と表記されている場合は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0021】実施例1

主にニッケル水素電池に用いられる球状水酸化ニッケル（粒子径約 5 μm ）46重量部を、塩化コバルト 6 水和物 6 部を水 400部に溶解した溶液中に懸濁し、空気を通しながら攪拌する。懸濁液を 80°C に保ち、ここに 2% 水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、中和に至らせる。滴下終了後、そのまま 4 時間攪拌を続ける。粉体を濾別、水洗し、120°C で乾燥させる。これを 400°C で 1 時間仮焼して得た粉体 8 部（コバルトの被着量はニッケルに対して 5 モル%）に対して、水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）4.5 部を混合し、錠剤に加圧成型した後、空気雰囲気中 750 °C に 48 時間保持して、リチウムニッケル系複合酸化物を得る。電極活物質としての特性評価は以下の手順による。活物質 15 部、グラファイト 1 部、アセチレンブラック 1 部、ポリフッ化ビニリデン 1.5 部、N-メチルピロリドン 35 部を混合しボールミルで分散させる。これをア

ルミ箔上に塗布し、乾燥する。得られた塗膜を切り出して陽極を作成し、リチウム対極を用いて電圧範囲 3.1～4.3Vにおける、その充放電特性を測定した。電極間のセパレーターにはポリエチレン多孔膜、電解液にはジメチルカーボネート／エチレンカーボネート（1／1（重量比））混合液、電解質にはヘキサフルオロリンリチウム（1モル／リットル）を用いて行った。

【0022】実施例2

主にニッケル水素電池に用いられる球状水酸化ニッケル（粒子径約5 μm ）46重量部を、塩化コバルト6水和物12部を水 400部に溶解した溶液中に懸濁し、空気を通しながら攪拌する。懸濁液を80℃に保ち、ここに2%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、中和に至らせる。滴下終了後、そのまま4時間攪拌を続ける。粉体を濾別、水洗し、120℃で乾燥させる。これを400℃で1時間仮焼して得た粉体8部（コバルトの被着量はニッケルに対して10モル%）に対して、水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）4.5部を混合し、錠剤に加圧成型した後、空気雰囲気中 750℃に48時間保持して、リチウムニッケル系複合酸化物を得る。電極活物質としての特性評価は実施例1と同様に行った。

【0023】実施例3

実施例1と同じ球状水酸化ニッケル46重量部を、塩化コバルト4水和物10部を水 400部に溶解した溶液中に懸濁し、空気を通しながら攪拌する。懸濁液を80℃に保ち、ここに2%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、中和に至らせる。滴下終了後、そのまま4時間攪拌を続ける。粉体を濾別、水洗し、120℃で乾燥させる。これを400℃で1時間仮焼して得た粉体8部（マンガンの被着量はニッケルに対して10モル%）に対して、水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）4.5部を混合し、錠剤に加圧成型した後、空気雰囲気中 750℃に48時間保持して、リチウムニッケル系複合酸化物を得る。電極活物質としての特性評価は実施例1と同様に行った。

【0024】比較例1

実施例1と同じ水酸化ニッケルを400℃で1時間仮焼し、得られた粉体8部に対して、水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）4.5部を混合し、錠剤に加圧成型した後、空気雰囲気中 750℃に48時間保持して、リチウムニッケル系複合酸化物を得る。電極活物質としての特性評価は実施例1と同様に行った。

【0025】比較例2

和光純薬（株）製炭酸ニッケル（ニッケル含量47%）8部、炭酸コバルト0.76部を混合し、500℃で2時間仮焼する。これを粉砕し、水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）3.1部を混合し、錠剤に加圧成型した後、空気雰囲気中 750℃に48時間保持して、リチウムニッケル系複合酸化物を得る。電極活物質としての特性評価は実施例1と同様に行った。

【0026】比較例3

和光純薬（株）製炭酸ニッケル（ニッケル含量47%）8部、炭酸マンガン 1.5部を混合し、500℃で2時間仮焼する。これを粉砕し、水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）3.3部を混合し、錠剤に加圧成型した後、空気雰囲気中 750℃に48時間保持して、リチウムニッケル系複合酸化物（マンガンの添加量はニッケルに対して20モル%）を得る。電極活物質としての特性評価は実施例1と同様に行った。

【0027】以上の結果について表1に示した。

【0028】

【表1】

	充放電容量(mAh/g)
実施例1	160
実施例2	155
実施例3	145
比較例1	125
比較例2	140
比較例3	135